

УДК 544.478.1+544.478-03
DOI 10.26456/vtchem2020.1.2

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ-МОДИФИКАТОРОВ НА ПОВЕДЕНИЕ БЕЗЛИГАНДНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ

Л.Ж. Никошвили, К.Н. Шкерина, Е.Е. Пономарчук, М.Г. Сульман

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В работе рассмотрены перспективы введения второго металла-модификатора в состав палладий-содержащих катализаторов кросс-сочетания Сузуки. Представлены результаты проверки каталитических свойств моно- (Pd) и биметаллических (Au-Pd, Pd-Cu, Pd-Zn) безлигандных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола марки MN100, содержащего третичные аминогруппы, в модельной реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты. Реакция проводилась на воздухе в периодическом режиме в мягких условиях (растворитель – смесь этанола и воды в объемном соотношении 4 : 1, температура 60°C, основание – NaOH) в отсутствии агентов фазового переноса. Было показано, что в случае образца Pd/MN100, предварительно восстановленного в токе водорода, для достижения 100% конверсии 4-броманизола за 60 мин важно обеспечить определенный избыток фенилбороновой кислоты и NaOH (селективность по продукту кросс-сочетания при этом сохраняется равной 89%). Среди биметаллических образцов наибольшей активностью обладал катализатор Au-Pd/MN100 (достигалась 100% конверсия 4-броманизола за 15 мин реакции), однако наиболее селективным был образец Pd-Cu/MN100 (селективность составила 93%).

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки, безлигандные катализаторы, палладий, золото, медь, цинк, сверхсшитый полистирол.

Традиционно реакция Сузуки проводится с применением палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота, в качестве катализаторов. В случае отсутствия лигандов принято говорить о безлигандных каталитических системах, которые в настоящее время рассматриваются как альтернатива гомогенным катализаторам [1]. В качестве безлигандных катализаторов в реакции Сузуки могут использоваться различные соли палладия, такие как хлорид и ацетат палладия, а также тетрахлолопалладат натрия, которые в процессе реакции выпадают в осадок в виде металлического палладия и могут быть отфильтрованы [1-8]. Разработаны многочисленные методы иммобилизации палладия на различные

твердые носители, такие как оксиды металлов, полимеры (в том числе и биополимеры), углерод, а также магнитные наночастицы (НЧ) [9].

В последние годы все большее внимание уделяется НЧ золота, как катализаторам для проведения различных органических реакций [10-12]. Так, в работе [13] было показано, что НЧ золота, нанесенные на оксиды щелочноземельных металлов, особенно на MgO или CaO проявили высокую активность (выход продукта 89-93%) в реакции Сузуки в присутствии K_2CO_3 в качестве основания с использованием диметилформаида в качестве растворителя. Было выявлено, что природа оксида металла, особенно его кислотно-основные свойства, играет важную роль в определении каталитического поведения нанесенных золотых катализаторов в реакциях кросс-сочетания. Кроме того, было обнаружено, что выход продукта зависит от природы арил-галида, концентрации основания и температуры прокалки катализатора. Наиболее высокие выходы бифенила (80-93%) были получены для йодбензолов и бромбензолов, тогда как для хлорбензолов выход продукта составил 32-38%. Интересно отметить, что активность золота, нанесенного на MgO или CaO, была сравнима с аналогичными палладиевыми катализаторами [13].

Помимо катализаторов, содержащих НЧ Pd или Au, в реакции кросс-сочетания Сузуки могут применяться и биметаллические (Pd-Au) катализаторы. В последнее десятилетие разработка и синтез биметаллических материалов, включая НЧ Pd-Au, привлекает особое внимание [14-18]. Такие структуры являются многофункциональными и проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами. При этом в случае биметаллических систем различные компоненты катализатора могут отвечать за отдельные специфические функции в механизме реакции. Fang с сотр. [19] показал, что в случае НЧ Au@Pd со структурой ядро-оболочка, скорость конверсии 4-броманизола (4-БрАн) в реакции кросс-сочетания Сузуки зависит от числа монослоев палладия: наиболее высокие скорости реакции были получены для НЧ, содержащих от 2 до 5 монослоев палладия (выход продукта (4-метоксибифенила) за 4 ч реакции составил 95%). Также было показано, что в начальный период реакции (время менее 10 мин) палладий вымывается с поверхности НЧ Au@Pd под действием фенилбороновой кислоты (ФБК) и карбоната калия, что обуславливает высокую каталитическую активность. Такой палладий достаточно стабилен и принимает участие в реакции в ходе повторного использования катализатора. Nasrollahzadeh с соавт. [20] исследовал каталитическое поведение биметаллических Au/Pd НЧ в кросс-сочетании арил-йодидов и арил-бороновых кислот, содержащих электронодонорные и

электроноакцепторные группы. Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было показано, что фракция палладия представлена нанонитями длиной приблизительно 300 нм, а также НЧ диаметром 80 нм, расположенными на поверхности частиц Au. В оптимальных условиях синтезированные биметаллические катализаторы позволили достичь выходов продуктов реакции более 90%, и были стабильны в течение четырех последовательных циклов. Повышение активности палладиевых катализаторов при добавлении золота можно объяснить разными факторами. Так, в работе [21] было обнаружено увеличение активности при введении золота в состав палладиевых катализаторов реакции Сузуки на основе МСМ-41, и было сделано предположение, что влияние золота связано с изменением электронной структуры каталитически активного металла (Pd) и структурными изменениями в катализаторе.

Биметаллические катализаторы на основе меди (Pd-Cu) также способны повысить эффективность процессов кросс-сочетания. Однако существует крайне ограниченное число литературных данных, посвященных исследованиям в области применения безлигандных медь-содержащих каталитических систем. В работе [22] было показано, что соединения меди ($\text{CuCl} > \text{CuBr}$, $\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuI}$) являются эффективными допантами в случае кросс-сочетания Сузуки, катализируемого ацетатом палладия. В присутствии CuCl выход продуктов реакции кросс-сочетания различных арил-галидов и производных 2-пиридилбороновой кислоты достигал 89%. Похожие данные были получены Crowley с соавт. [23], предположившими, что при добавлении в реакционную смесь CuCl трансметаллирование с бора на медь протекает быстрее, чем на палладий, что приводит к ускорению процесса кросс-сочетания.

Данная работа посвящена синтезу моно- (Pd) и биметаллических (Au-Pd, Cu-Pd, Zn-Pd) катализаторов на основе сверхсшитого полистирола марки MN100 и изучению их каталитических свойств в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-БрАн и ФБК для получения 4-метоксибифенила.

Экспериментальная часть

MN100 был приобретен в компании Purolite Int. (Великобритания), промыт водой и ацетоном и высушен под вакуумом, согласно описанной методике [24]. 4-БрАн ($\geq 98\%$) был приобретен в Merck KGaA (Германия). 4-Метоксибифенил ($> 99\%$) был приобретен в Tokyo Chemical Industry Co. Ltd. (Япония). ФБК (95%), бифенил (99.5%), дифениламин (99%), ацетат меди(II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 98%), ацетат цинка(II) ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\geq 98\%$), натрия гидроксид ($\geq 98\%$),

натрия карбонат ($\geq 99.5\%$), тетрагидрофуран (ТГФ, $\geq 99.9\%$), этанол ($\geq 99.8\%$) были приобретены в Sigma-Aldrich (США). Тетрахлороаурат(III) водорода (HAuCl_4 , 48.95% Au) и ацетат палладия(II) ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ТУ 2625-024-00205067, 46.5% Pd) были приобретены в ОАО «Аурат» (Россия). Все вещества использовались без дополнительной обработки. Вода была деионизирована с использованием системы очистки Элси Аква.

Катализатор 1%Pd/MN100 был синтезирован методом импрегнации MN100 раствором $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в ТГФ с последующей обработкой Na_2CO_3 и сушкой, аналогично процедуре, описанной ранее [24]. Полученный катализатор был восстановлен в токе водорода (скорость потока 100 мл/мин) при 300°C в течение трех часов. Биметаллический катализатор 2%Au-1%Pd/MN100 был синтезирован последовательной импрегнацией MN100 раствором HAuCl_4 , восстановлением катализатора в токе водорода при 300°C в течение 3 ч, а затем нанесением на него прекурсора палладия, как описано выше. В случае образцов 1%Pd-2%Cu/MN100 и 1%Pd-2%Zn/MN100 проводилась импрегнация исходного (невосстановленного) Pd/MN100 раствором ацетата меди или цинка в ТГФ.

Реакция Сузуки проводилась в термостатируемом стеклянном реакторе с перемешиванием магнитной мешалкой (900 об./мин) объемом 100 мл. Реакция осуществлялась в смеси этанол-вода в объемном соотношении 5 : 1 (общий объем жидкой фазы составлял 50 мл. Количество 4-БрАн составляло 1 ммоль, количество ФБК варьировалось (от 1.5 до 3 ммоль). Масса катализатора равнялась 30 мг. В качестве основания использовали NaOH, количество которого варьировалось в зависимости от содержания ФБК. Реакцию проводили на воздухе при температуре 60°C .

Перед началом каждого эксперимента (перед добавлением катализатора) в реактор помещали растворитель, 4-БрАн, ФБК и гидроксид натрия и оставляли при перемешивании на 60 мин, чтобы удостовериться, что реакция не идет в отсутствие катализатора. Пробы катализата анализировали методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S). Для построения калибровочных кривых были использованы химически чистые вещества, в качестве растворителя использовался изопропанол, дифениламин служил внутренним стандартом.

Результаты и обсуждение

В ходе проведения исследования было обнаружено, что в случае монометаллического палладиевого катализатора, предварительно восстановленного в токе водорода (1%Pd/MN100- H_2), конверсия

4-БрАн, достигаемая за 60 мин реакции при использовании 1.5-кратного избытка ФБК и NaOH по отношению к 4-БрАн, составляет 92% при селективности по 4-метоксибифенилу 94% (рис. 1). При этом повышение количества ФБК и NaOH до 2.5 ммоль и 3 ммоль, соответственно, позволяет достичь 100% конверсии 4-БрАн за 40 мин реакции при 89% селективности по 4-метоксибифенилу. Ускорение реакции в присутствии сильного избытка ФБК, по-видимому, обусловлено относительно низкой селективностью. Таким образом, часть ФБК тратится не только на процесс кросс-сочетания с 4-БрАн, но и на гомосочетание, приводящее к накоплению побочного продукта – бифенила.

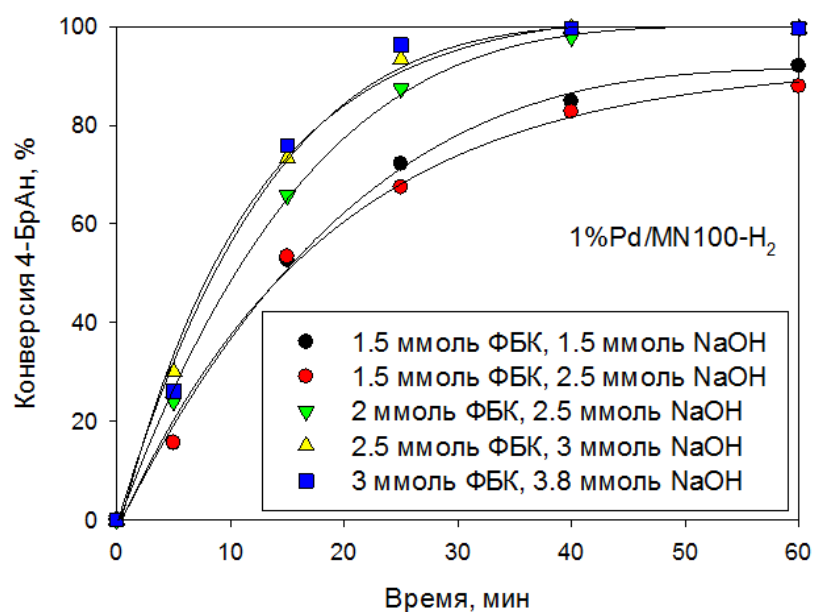


Рис. 1. Влияние количества ФБК и NaOH на поведение 1%Pd/MN100-H₂

В отличие от монометаллического палладиевого образца, биметаллический катализатор 2%Au-1%Pd/MN100-H₂ позволил довести реакцию до 100% конверсии 4-БрАн за 15 мин (рисунок 2) при сохранении селективности по 4-метоксибифенилу порядка 87-90%. Таким образом, очевидно, что добавление золота в каталитическую систему оказывает положительное влияние на протекание реакции кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК. Необходимо отметить, что монометаллический образец 2%Au/MN100-H₂, предварительно восстановленный в токе водорода, не проявлял активности в реакции кросс-сочетания.

В случае биметаллических образцов 1%Pd-2%Cu/MN100 и 1%Pd-2%Zn/MN100 показано, что введение цинка в состав катализатора приводит к снижению как активности, так и селективности (до 84%), тогда как в случае биметаллической системы Pd-Cu активность незначительно возрастает (рисунок 2) при заметном повышении селективности по 4-метоксибифенилу (до 93% при 100% конверсии 4-БрАн). Таким образом, катализатор 1%Pd-2%Cu/MN100 является перспективным для дальнейшего исследования.

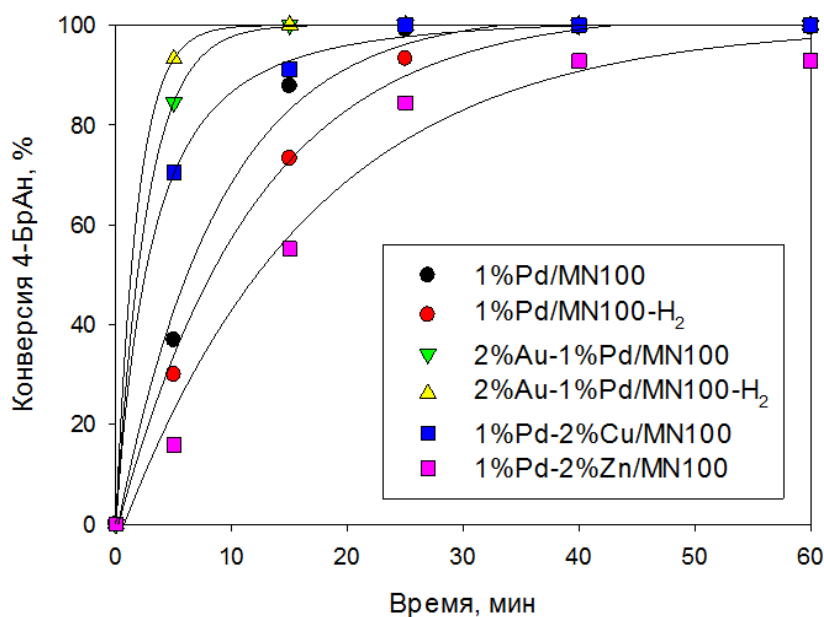


Рис. 2. Влияние природы металла-модификатора и обработки катализаторов в токе водорода на зависимость конверсии 4-БрАн от времени (количество ФБК 2.5 ммоль, количество NaOH 3 ммоль)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00429).

Список литературы

1. Pan C., Liu M., Zhang L., Wu H., Ding J., Cheng J. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 508–510.
2. Alimardanov A., Schmieder-van de Vondervoort L., de Vries A.H.M., de Vries J.G. // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 1812–1817.
3. Shi Y., Li X., Liu J., Jiang W., Sun L. // Tetrahedron Letters. 2010. V. 51. P. 3626–3628.

4. Zarei A., Khazdooz L., Hajipour A.R., Rafiee F., Azizi G., Abrishami F. // *Tetrahedron Letters*. 2012. V. 53. P. 406–408.
5. Liu C., Li X., Gao Z., Wang X., Jin Z. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. P. 3954–3959.
6. Mahanta A., Mandal M., Thakur A.J., Bora U. // *Tetrahedron Letters*. 2016. V. 57. P. 3091–3095.
7. Zhou Q., Wei S., Han W. // *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. P. 1454–1460.
8. Saha D., Chattopadhyay K., Ranu B.C. // *Tetrahedron Letters*. 2009. V. 50. P. 1003–1006.
9. Kumbhar A., Kamble S., Jadhav S., Rashinkar G., Salunkhe R. // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 1388–1396.
10. Shah D., Kaur H. // *J. Mol. Catal. A*. 2014. V. 381. P. 70–76.
11. Panayotov D.A., Morris J.R. // *Surf. Sci. Rep.* 2016. V. 71. P. 77–271.
12. Li Y., Fan X., Qi J., Ji J., Wang S., Zhang G., Zhang F. // *Mater. Res. Bull.* 2010. V. 45. P. 1413–1418.
13. Dumbre D.K., Yadav P.N., Bhargava S.K., Choudhary V.R. // *J. Catal.* 2013. V. 301. P. 134–140.
14. Jover J., Garcia-Ratés M., Lopez N. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. 4135–4143.
15. Kittisakmontree P., Pongthawornsakun B., Yoshida H., Fujita S., Arai M., Panpranot J. // *J. Catal.* 2013. V. 297. P. 155–164.
16. Seraj S., Kunal P., Li H., Henkelman G., Humphrey S.M., Werth C.J. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 3268–3276.
17. Zhang H., Watanabe T, Okumura M, Haruta M, Toshima N. // *Nature Materials*. 2012. V. 11. P. 49–52.
18. Heugebaert T.S.A., De Corte S., Sabbe T., Hennebel T., Verstraete W., Boon N., Stevens C.V. // *Tetrahedron Letters*. 2012. V. 53. P. 1410–1412.
19. Fang P.-P., Jutand A., Tian Z.-Q., Amatore C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 12184–12188.
20. Nasrollahzadeh M., Azarian A., Maham M., Ehsani A. // *JIEC*. 2015. V. 21. P. 746–748.
21. Speziali M.G., daSilva A.G.M., Vaz deMiranda D.M., Monteiro A.L., Robles-Dutenhefner P.A. // *Appl. Catal. A*. 2013. V. 462–463. P. 39–45.
22. Deng J.Z., Paone D.V., Ginnetti A.T., Kurihara H., Dreher S.D., Weissman S.A., Stauffer S.R., Burgey C.S. // *Org. Lett.* 2009. V. 11. P. 345–347.
23. Crowley B.M., Potteiger C.M., Deng J.Z., Prier C.K., Paone D.V., Burgey C.S. // *Tetrahedron Letters*. 2011. V. 52. P. 5055–5059.
24. Sulman E.M., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Tyamina I.Yu., Sidorov A.I., Bykov A.V., Demidenko G.N., Stein B.D., Bronstein L.M. // *Top. Catal.* 2012. V. 55. P. 492–497.

Об авторах:

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

ШКЕРИНА Кристина Николаевна – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: kshkerina@mail.ru

ПОНОМАРЧУК Елизавета Евгеньевна – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: ponomarchukelizaveta@gmail.com

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

INFLUENCE OF METAL-MODIFIERS ON THE BEHAVIOR OF LIGANDLESS PALLADIUM CATALYSTS OF SUZUKI CROSS-COUPLING

Nikoshvili L.Zh., Shkerina K.N., Ponomarchuk E.E., Sulman M.G.

Tver State Technical University, Tver

This paper is devoted to the prospects of introducing the second metal-modifier into the composition of palladium-containing catalysts of Suzuki cross-coupling. The results of catalytic testing of mono- (Pd) and bimetallic (Au-Pd, Pd-Cu, Pd-Zn) ligandless catalysts based on hyper-crosslinked polystyrene of MN100 type containing tertiary amino-groups in the model reaction of cross-coupling of 4-bromanisole and phenylboronic acid are presented. The reaction was carried out in air in a batch mode under mild conditions (solvent – mixture of ethanol and water in a volumetric ratio of 4 : 1, temperature 60°C, NaOH was used as a base) in the absence of phase-transfer agents. It was shown that in the case of Pd/MN100 sample preliminarily reduced in hydrogen flow, it is important to provide a certain excess of phenylboronic acid and NaOH in order to achieve 100% conversion of 4-bromanisole in 60 min (selectivity with respect to cross-coupling product was maintained at 89%). Among bimetallic samples, the catalyst Au-Pd/MN100 revealed the highest activity (100% conversion of 4-bromanisole was achieved in 15 min of reaction), however Pd-Cu/MN100 sample was the most selective (selectivity was 93%).

Keywords: *Suzuki cross-coupling, ligandless catalysts, palladium, gold, copper, zinc, hyper-crosslinked polystyrene*